

MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO E COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA TERNÁRIA AL-9%SN-5%ZN*

André dos Santos Barros¹

Clarissa Barros da Cruz²

Amauri Garcia³

Noé Cheung⁴

Resumo

Embora a resistência ao desgaste seja geralmente a principal propriedade avaliada decorrente da adição de terceiros elementos em ligas Al-Sn, não somente os fenômenos tribológicos são responsáveis pela deterioração gradual das peças, mas também os fenômenos relacionados à corrosão. Dessa forma, o presente estudo objetiva analisar o efeito de características microestruturais formadas durante a solidificação transiente da liga Al-9%Sn-5%Zn na resistência à corrosão em solução 0,06M NaCl investigada por polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi observada uma morfologia microestrutural caracterizada por dendritas da fase α -Al com concentrações de Zn tanto na matriz dendrítica quanto em regiões ricas em Sn localizadas nos contornos interdendríticos. A evolução dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) também foi correlacionada com parâmetros térmicos de solidificação. Finalmente, constatou-se que a amostra com microestrutura mais grosseira, ou seja, $\lambda_1 = 89,6 \mu\text{m}$, apresentou comparativamente menor densidade de corrente de corrosão e maior resistência à polarização.

Palavras-chave: Solidificação; Microestrutura; Resistência à corrosão.

SOLIDIFICATION MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF AL-9WT.%SN-5WT.%ZN TERNARY ALLOY

Abstract

Although the wear resistance resulting from the addition of third elements in Al-Sn alloys is generally the main property evaluated, not only the tribological phenomena are responsible for gradual deterioration of parts, but also the corrosion phenomena. Thus, the present study aims to analyze the effect of microstructural characteristics, formed during transient solidification of Al-9wt.%Sn-5wt.%Zn alloy, on the corrosion resistance in a 0.06M NaCl solution investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. It was observed a microstructural morphology characterized by dendrites of the α -Al phase with concentrations of Zn in both the dendritic matrix and in Sn-rich regions at the interdendritic contours. The evolution of the primary dendritic spacings (λ_1) was also correlated with solidification thermal parameters. Finally, it was verified that the sample with the coarsest microstructure, i. e., $\lambda_1 = 89.6 \mu\text{m}$, showed comparatively lowest corrosion current density and highest polarization resistance.

Keywords: Solidification; Microstructure; Corrosion resistance.

¹ Engenheiro Mecânico, Mestre, Doutorando, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.

² Engenheira Mecânica, Mestra, Doutoranda, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.

⁴ Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo e Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Ligas à base de alumínio constituem materiais versáteis, econômicos e atrativos para uma vasta série de aplicações. Estas ligas têm sido cada vez mais empregadas na substituição de materiais metálicos tradicionais como o aço em virtude, principalmente, da elevada resistência mecânica específica das mesmas [1]. Considerando aplicações tribológicas, composições de ligas do sistema Al-Sn têm sido bastante empregadas na produção de componentes mecânicos sujeitos periodicamente a movimentos relativos entre superfícies de contato tais como mancais autolubrificantes [2]. Apesar da resistência ao desgaste ser geralmente a principal propriedade avaliada decorrente da adição de terceiros elementos a estas ligas [3,4], a avaliação da vida útil depende também do comportamento de corrosão quando o componente é exposto ao ambiente marinho. Assim, na seleção de ligas ternárias Al-Sn-Zn resistentes ao desgaste, torna-se também de grande importância levar em consideração a resistência à corrosão.

A corrosão pode ser considerada como um fenômeno de superfície que ocorre espontaneamente devido à instabilidade termodinâmica de metais e ligas. Sabe-se que a composição química, a morfologia e a distribuição das fases na microestrutura afetam a resistência à corrosão das ligas fundidas [5-8]. Kliskic et al. [5] ressaltam que a resistência à corrosão diminui com o aumento do teor de soluto em ligas Al-Sn. Osório et al. [6], ao investigarem uma liga Al-10%Sn solidificada direcionalmente, concluíram que microestruturas refinadas proporcionam taxas de corrosão mais baixas do que estruturas mais grosseiras. Convém salientar que a adição de um terceiro elemento ao sistema Al-Sn pode tornar a análise da resistência à corrosão ainda mais complexa. Khireche et al. [8] observaram que a adição de 5% de Zn seguida de pequenas adições de Sn (0,1-0,4%) produzem no alumínio uma significativa ativação manifestada pelo deslocamento dos potenciais de corrosão e pite para valores mais eletronegativos.

Embora estudos tribológicos sobre ligas Al-Sn-Zn sejam encontrados na literatura, tais como aqueles desenvolvidos por Gerashchenkov et al. [9] (ligas Al-6%Sn-6%Zn e Al-9%Sn-3%Zn) bem como por Abu-Zeid [10] (liga Al-5%Sn-1,5%Zn), ainda constata-se poucos trabalhos científicos com uma abordagem mais detalhada do efeito da microestrutura de solidificação na resistência à corrosão. De acordo com López et al. [11], durante a solidificação de ligas Al-Sn-Zn, a fase sólida primária rica em Al (α -Al), que é formada durante o resfriamento, dependendo das condições de solidificação, geralmente apresenta morfologia dendrítica. O Sn apresenta solubilidade sólida extremamente baixa no Al (inferior a 0,09% à temperatura ambiente) e pode ser observado na microestrutura das referidas ligas presente nos contornos interdendríticos. Concentrações de Zn também podem ser identificadas tanto nas regiões interdendríticas quanto na fase α -Al. Por outro lado, em função da diversidade de condições de resfriamento, o desenvolvimento de correlações entre parâmetros de térmicos de solidificação, características microestruturais e propriedades de ligas ternárias Al-Sn-Zn ainda permanece como um campo aberto a pesquisas.

Tendo em vista a importância de investigar a resistência à corrosão das ligas ternárias Al-Sn-Zn potencialmente aplicáveis como material tribológico, este estudo tem como objetivo investigar a evolução microestrutural e a resistência à corrosão eletroquímica da liga Al-9%Sn-5%Zn a partir de um lingote obtido via solidificação unidirecional, sob condições transientes de extração de calor, na direção vertical e sentido ascendente.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A liga Al-9%Sn-5%Zn (em peso) foi preparada a partir de quantidades dos metais comercialmente puros (Al, Sn e Zn) calculadas estequiometricamente. Inicialmente, o alumínio foi introduzido em um cadinho de carbeto de silício e fundido em um forno tipo mufla sendo, posteriormente, os solutos (Sn e Zn) foram adicionados e homogeneizados no metal líquido. A liga contida no cadinho foi então vertida em um dispositivo de solidificação unidirecional ascendente, previamente descrito em outros estudos [12,13]. O monitoramento das variações de temperatura no metal líquido foi realizado por 7 termopares tipo K distribuídos em diferentes posições a partir da interface de resfriamento. Os termopares foram conectados a um sistema de aquisição de dados ligado a um computador. Os registros térmicos durante o experimento foram utilizados no cálculo da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) e da taxa de resfriamento (T_R). Maiores detalhes sobre metodologia de determinação de V_L e T_R podem ser encontrados no trabalho de Costa et al. [12]. Posteriormente, o lingote solidificado foi seccionado longitudinalmente ao meio. Uma metade foi utilizada para a revelação macroestrutural, enquanto a outra foi destinada a caracterização microestrutural através de técnicas metalográficas, conforme apresentado na Figura 1. Para revelar a macroestrutura, após as etapas de lixamento e polimento, utilizou-se o reagente Kroll (2 ml de HF, 10 ml de HNO₃ e 88 ml de H₂O). No caso da revelação microestrutural, as amostras polidas foram imersas durante 15 segundos em uma solução de 5% de Keller (15 ml de HNO₃, 10 ml de HCl, 5 ml de HF e 70 ml de H₂O) em água destilada. As microestruturas foram analisadas por microscopia óptica (OLYMPUS, modelo GX41) e microscopia eletrônica de varredura (ZEISS, modelo EVO-MA15) associada com espectroscopia de energia dispersiva. A concentração de soluto para 3 amostras do lingote (P = 5, 40 e 70 mm) foi obtida por meio de análises de fluorescência de raios-x (FRX). As medidas dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) para diversas posições ao longo do lingote, considerando o método do intercepto [14] (também ilustrado na Figura 1), foram realizadas utilizando-se o *software* ImageJ.

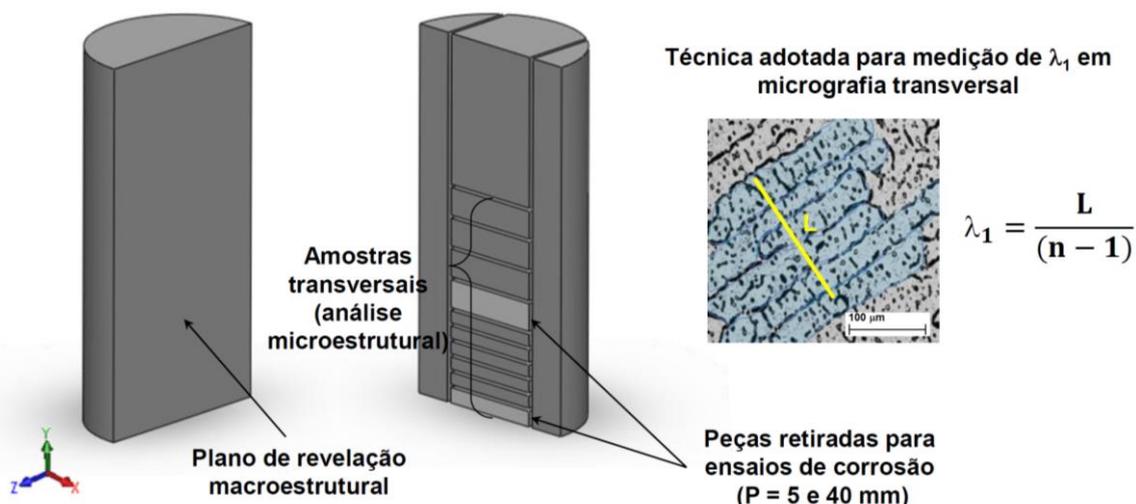


Figura 1. Ilustração representativa do procedimento de corte adotado neste trabalho para obtenção das amostras e técnica aplicada para medição dos valores de λ_1 .

Para os ensaios de corrosão foram utilizadas amostras referentes às posições 5 mm (microestrutura refinada) e 40 mm (microestrutura grosseira) a partir da interface de resfriamento (Figura 1). Estas amostras foram lixadas até 1200 mesh (SiC), polidas em pasta de diamante até $\frac{1}{4}$ μm , e posteriormente limpas em álcool etílico. As técnicas aplicadas foram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização linear (POL) utilizando um potenciostato/galvanostato (Autolab, PGSTAT 128N). A célula eletroquímica utilizada é constituída por três eletrodos: i) eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência); ii) platina (contra-eletrodo) e; iii) amostra ensaiada (eletrodo de trabalho) e foi inserida dentro de uma gaiola de Faraday. A área de cada amostra ensaiada que fica em contato com a solução de 0,06 M de NaCl (70 ml) em temperatura ambiente (25 °C) é de 0,503 cm². Inicialmente foi executada uma varredura de potencial de circuito aberto (tempo de 15 minutos) e, posteriormente, foi realizada a EIS em um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, registrando 10 pontos por década. Em seguida foi realizada a POL, em um intervalo de -250 mV (região anódica) e +250 mV (região catódica), com taxa de varredura de 0,1667 mV/s. Vale ressaltar que, os testes de EIS e POL foram realizados em triplicatas.

2.2 Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta as curvas de resfriamento registradas durante a solidificação unidirecional vertical ascendente da liga Al-9%Sn-5%Zn, demonstrando que, para as posições mais próximas da interface metal/molde, há uma redução abrupta da temperatura, em função da maior proximidade com a superfície de extração de calor. Na Figura 2 também pode ser observado que os valores de V_L e T_R são mais elevados no início da solidificação (posições iniciais). Ao longo do processo ocorre uma diminuição progressiva destas variáveis térmicas em razão tanto do aumento do “gap” na interface metal/molde e quanto da formação gradativa da camada de metal solidificado, que atuam como resistências térmicas para o fluxo de calor.

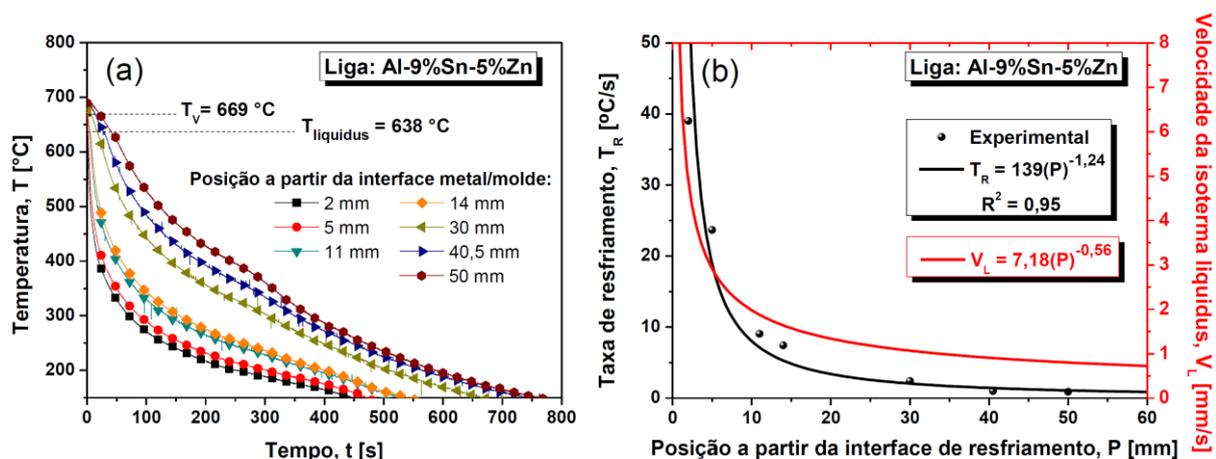


Figura 2. (a) Curvas de resfriamento obtidas pelos termopares inseridos ao longo do comprimento do lingote; (b) Evolução das variáveis térmicas V_L e T_R durante a solidificação unidirecional transiente.

A macroestrutura da região analisada do lingote solidificado de forma unidirecional ascendente é apresentada na Figura 3 na qual se verifica o crescimento de grãos colunares paralelamente à direção do fluxo de calor. Ainda na mesma figura, são também apresentadas micrografias representativas obtidas das seções transversais das posições P = 5 mm e P = 40 mm bem como os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) em função de V_L e T_R . A redução dos valores λ_1 com o aumento de V_L pode ser representada por uma equação experimental do tipo potência caracterizada pelo expoente -1,1. De forma similar, uma equação na forma de potência representada por $\lambda_1 = \text{constante} (T_R)^{-0,55}$ caracteriza a correlação entre resultados experimentais de λ_1 e T_R . Equações do formato $\lambda_1 = \text{constante} (V_L)^{-1,1}$ e $\lambda_1 = \text{constante} (T_R)^{-0,55}$ também foram obtidas em estudos envolvendo a solidificação de outras ligas à base de Al: Al-Sn (Cruz et al. [15]), Al-Sn-(Si; Cu) (Bertelli et al. [16]), Al-Cu-Ag (Faria et al. [17]), Al-Cu-Si (Costa et al. [18]; Araújo et al. [19]) e Al-Si-Mg (Brito et al. [20]).

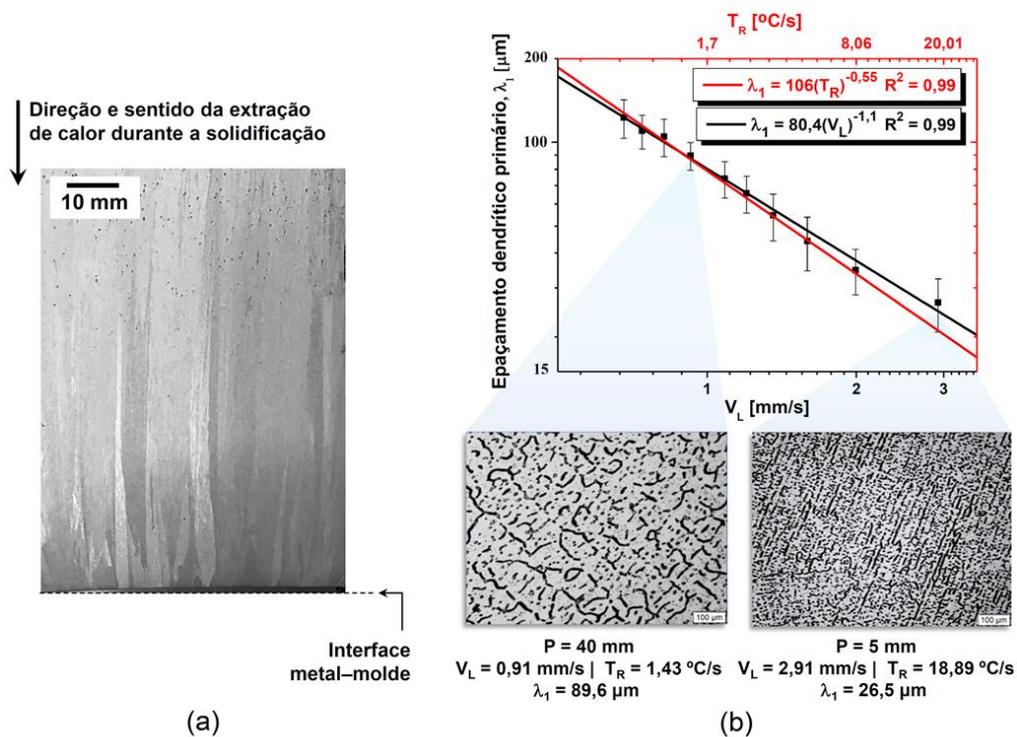


Figura 3. (a) Macrografia da região analisada do lingote solidificado; (b) Resultados experimentais de λ_1 em função de V_L e T_R .

A Tabela 1 mostra as concentrações dos solutos Sn e Zn, bem como de Fe e Si (impurezas comuns), para 3 diferentes posições do lingote analisado. Observa-se maior concentração de Sn para P = 5 mm ocorrendo uma diminuição gradual do teor de Sn para posições mais afastadas (P = 40 e 70 mm). Por outro lado, observam-se valores de %Zn praticamente constantes.

Tabela 1. Concentrações de soluto para 3 diferentes posições do lingote da liga estudada

Posição no lingote a partir da interface metal-molde	Concentração dos elementos (%)				
	Sn	Zn	Fe	Si	Al
5 mm	9,754	4,722	0,094	0,150	balanço
40 mm	8,514	4,719	0,088	0,116	balanço
70 mm	8,183	4,840	0,097	0,118	balanço

Na Figura 4 é apresentada uma micrografia por MEV com microanálise pontual e mapa composicional por EDS da amostra retirada da posição P = 40 mm somente polida (sem ataque químico). O ponto 1 representa a análise pontual realizada na fase α rica em Al. As outras análises pontuais foram realizadas nas regiões interdendríticas. Observa-se uma morfologia microestrutural caracterizada por dendritas da fase α -Al, com concentrações de Zn não somente na matriz dendrítica, mas também em regiões ricas em Sn localizadas nos contornos interdendríticos.

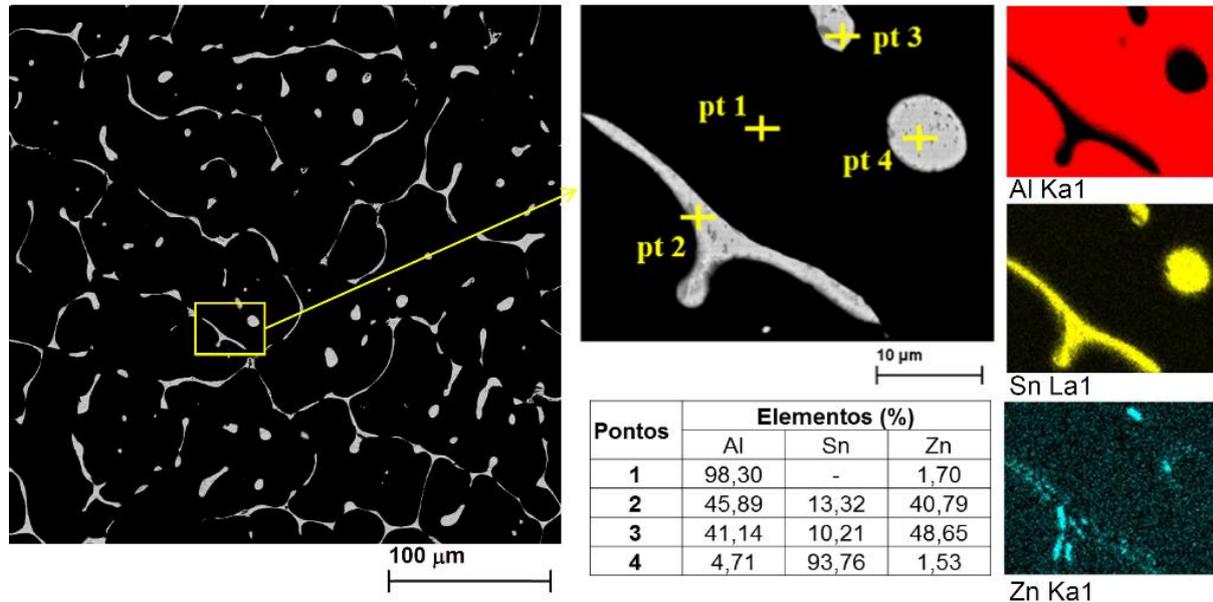


Figura 4. EDS pontual e mapa composicional em uma micrografia obtida por MEV da liga estudada.

Na Figura 5 são representados os diagramas de Nyquist, bem como os diagramas de Bode (de módulo e de fase) para as amostras P = 5 mm e P = 40 mm. É interessante observar a semelhança do comportamento eletroquímico das mesmas, ou seja, a ocorrência de um arco capacitivo em altas frequências ($\geq 10^4$ Hz), um loop indutivo em frequências intermediárias (entre 10^0 e 10^4 Hz) e, finalmente, um arco capacitivo em baixas frequências ($\leq 10^0$ Hz). No estudo realizado por Khireche et al. [8], ressalta-se que o arco capacitivo em altas frequências pode ser atribuído a um processo de transferência de carga enquanto que o arco capacitivo em baixas frequências à precipitação dos produtos de corrosão. Segundo os autores, o loop indutivo provavelmente corresponde à corrosão localizada nas superfícies das amostras. Em baixas frequências podemos extrair os valores de resistências à polarização (R_p), sendo elas: $8200 \Omega \text{ cm}^2$ (amostra P = 5 mm) e $10161 \Omega \text{ cm}^2$ (P = 40 mm).

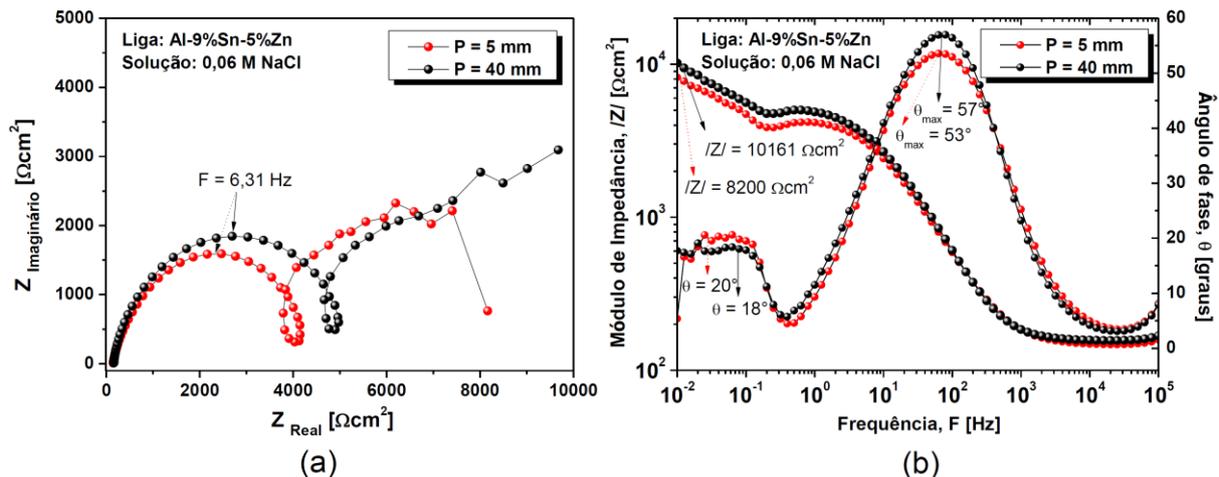


Figura 5. Gráficos dos resultados dos ensaios de EIE para as amostras da liga Al-9%Sn-5%Zn em eletrólito 0,06 M NaCl, (a) diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode e Bode fase.

Na Figura 6 observam-se as curvas dos ensaios de polarização linear, com potencial eletroquímico em função da densidade de corrente para as duas amostras estudadas. As curvas mostram, em geral, a alta atividade eletroquímica apresentada pela liga, independentemente do parâmetro microestrutural. Esta elevada atividade eletroquímica pode ser observada pelos ramos anódicos, com aumento abrupto da densidade de corrente anódica mostrando altas cinéticas de reação, onde podem ser considerados os potenciais de corrosão das amostras iguais aos seus potenciais de nucleação e de evolução de pites. Utilizando extrapolação de Tafel foram extraídos os seguintes dados das curvas experimentais: P = 5 mm com $\lambda_1 = 26,5 \mu\text{m}$ apresentou $E_{\text{corr}} = -1,08 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 3,10 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$; P = 40 mm com $\lambda_1 = 89,6 \mu\text{m}$ apresentou $E_{\text{corr}} = -1,06 \text{ mV}$ e $i_{\text{corr}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. A partir destes resultados quantitativos, pode-se observar a tendência a menor resistência à corrosão para a amostra correspondente a microestrutura mais refinada (P = 5 mm).

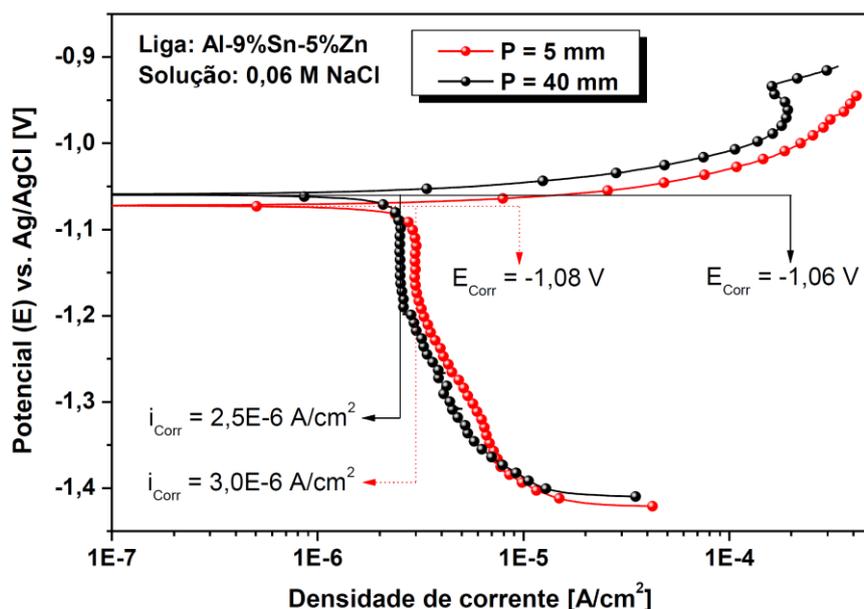


Figura 6. Curvas de polarização linear para amostras da liga solidificada Al-9%Sn-5%Zn.

A micrografia obtida por MEV, mostrada na Figura 7, corresponde à superfície da amostra P = 5 mm após os testes de corrosão. Como o Zn é mais eletronegativo que os elementos Al e Sn, o mesmo pode ter sido dissolvido em potenciais anódicos. Vale ressaltar que concentrações de Zn e Sn foram detectadas nas regiões interdendríticas. Segundo Khireche et al. [8], o arranjo microestrutural formado durante a solidificação favorece formação de células galvânicas Sn(Zn)/Al, que na presença de íons Cl⁻ aumentam o processo de dissolução do Zn comparado ao Sn.

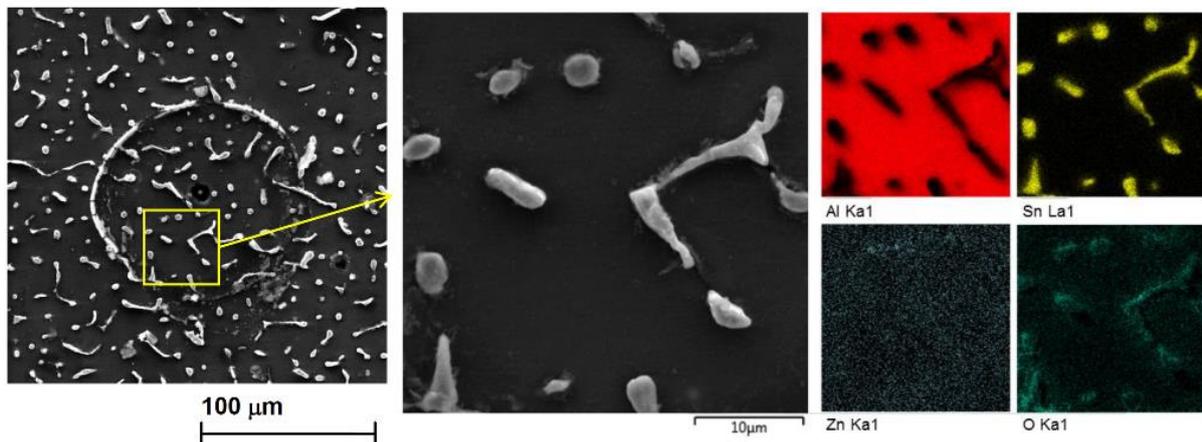


Figura 7. Micrografia analisada por MEV/EDS da liga Al-9%Sn-5%Zn após os testes de corrosão eletroquímica.

3 CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos no presente estudo permite obter as seguintes conclusões:

- Observou-se que a microestrutura de solidificação da liga analisada é caracterizada por uma morfologia dendrítica com matriz rica em Al, apresentando concentrações de Zn tanto na matriz dendrítica quanto em regiões ricas em Sn localizadas nos contornos interdendríticos.
- Para a liga Al-9%Sn-5%Zn solidificada nas condições operacionais adotadas, equações do tipo potência representadas por expoentes característicos podem ser aplicadas para descrever a variação de λ_1 em função de V_L e T_R .
- A alta atividade eletroquímica da liga estudada pôde ser observada a partir dos ramos anódicos das curvas de polarização, mostrando altas cinéticas de reação.
- A partir de dados quantitativos extraídos das curvas de polarização linear, observou-se que a amostra com microestrutura mais refinada (P = 5 mm) apresentou maior densidade de corrente de corrosão e menor resistência à polarização que a amostra com microestrutura mais grosseira (P = 40 mm).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro concedido (Processo: 140918/2018-3) e ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

REFERÊNCIAS

- 1 Polmear I, StJohn D, Nie JF, Qian M. Light alloys: Metallurgy of the light metals. 2017. 1–29.
- 2 Cruz KS, Meza ES, Fernandes FAP, Quaresma JMV, Casteletti, LC, Garcia A. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. Metallurgical and Materials Transactions A. 2010;41:972-984.
- 3 Bertelli F, Freitas ES, Cheung N, Arenas MA, Conde A, Damborenea J, Garcia A. Microstructure, tensile properties and wear resistance correlations on directionally solidified Al-Sn-(Cu; Si) alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2017;695:3621-3631.
- 4 Desaki T, Goto Y, Kamiya S. Development of the aluminum alloy bearing with higher wear resistance. JSAE Review. 2000;21(3):321-325.
- 5 Kliškić M, Radošević J, Gudić S, Šmith M. Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution. Electrochimica Acta. 1998;43(21-22):3241-3255.
- 6 Osorio W, Spinelli J, Cheung N, Garcia A. Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10wt%Sn and Al-20wt%Zn alloys. Materials Science & Engineering A. 2006;420:179-186.
- 7 Rodrigues AV, Lima TS, Vida TA, Brito C, Garcia A, Cheung N. Microstructure and tensile/corrosion properties relationships of directionally solidified Al-Cu-Ni alloys. Metals and Materials International. 2018;24:1058-1076.
- 8 Khireche S, Boughrara D, Kadri A, Hamadou L, Benbrahim N. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution. Corrosion Science. 2014;87:504-516.
- 9 Gerashchenkov DA, Sobolev MY, Markov MA, Gerashchenkova EY, Bykova AD, Krasikov AV, Makarov AM. Tribological Study of Cermet Coatings Al-Sn-Zn-Al₂O₃ for friction couples. Journal of Friction and Wear. 2018;39(6):522-527.
- 10 Abu-Zeid OA. Tribology and corrosion of Al-1.5wt.%Zn-5wt.%Sn ion platings. Wear. 1990;139(2):313-318.
- 11 López MLM, Meneses JP, Bueno JJP. Mechanical and microscopic characterization of Al-Zn-Sn ternary alloys and their microstructural modification by cold working. In: Microscopy Science: Last Approaches on Educational Programs and Applied Research. 2018;81-83.
- 12 Costa TA, Freitas ES, Dias M, Brito C, Cheung N, Garcia A. Monotectic Al-Bi-Sn alloys directionally solidified: Effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness. Journal of Alloys and Compounds. 2015;653:243-254.
- 13 Kakitani R, Cruz CB, Lima TS, Brito C, Garcia A, Cheung N. Transient directional solidification of a eutectic Al-Si-Ni alloy: Macrostructure, microstructure, dendritic growth and hardness. Materialia. 2019;7:100358.
- 14 Gündüz M, Çadirli E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. Materials Science and Engineering: A. 2002;327(2):167-185.
- 15 Cruz KS, Spinelli JE, Ferreira IL, Cheung N, Garcia A. Microstructural development in Al Sn alloys directionally solidified under transient heat flow conditions. Materials Chemistry and Physics. 2008;109(1):87-98.
- 16 Bertelli F, Brito C, Ferreira IL, Reinhart G, Nguyen-Thi H, Mangelinck-Noël N, Cheung N, Garcia A. Cooling thermal parameters, microstructure, segregation and hardness in directionally solidified Al-Sn-(Si;Cu) alloys. Materials & Design. 2015;72:31-42.
- 17 Faria JD, Brito CC, Costa TAPS, Verissimo NC, Santos WLR, Dias Filho JMS, Garcia A, Cheung N. Influência na microestrutura e na microdureza decorrente da adição de 4%Ag na liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente. Revista Matéria. 2015;20(4)992-1007.
- 18 Costa TA, Moreira AL, Moutinho DJ, Dias M, Ferreira IL, Spinelli JE, Rocha OL, Garcia, A. Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al-Cu-Si alloys. Materials Science and Technology. 2015;31(9):1103-1112.

- 19 Araújo EC, Barros AS, Kikuchi RH, Silva AP, Gonçalves FA, Moreira AL, Rocha OL. The role of Si and Cu alloying elements on the dendritic growth and microhardness in horizontally solidified binary and multicomponent aluminum-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017;48(3):1163-1175.
- 20 Brito C, Costa TA, Vida TA, Bertelli F, Cheung N, Spinelli JE, Garcia A. Characterization of dendritic microstructure, intermetallic phases, and hardness of directionally solidified Al-Mg and Al-Mg-Si alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2015;46(8):3342-3355.